



FT-IR によるバッテリーアウトガスの分析

Application Note M174

はじめに

混合ガスに含まれる赤外活性成分は、FT-IR ガス分析計を使用することにより迅速、正確、リアルタイムに定量することができます。FT-IR は分析対象が赤外活性さえ持てばあらゆる化合物に適用できるため、特定の分野に限定されることなく常に新たなアプリケーションが生まれています。例えば、自動車分野では、従来燃焼エンジンの排ガスモニタリングに使用されてきましたが、近年ではその動力源が化石燃料から電気モーターに転換しつつあることから、バッテリーのアウトガスの分析に対する需要が急激に増加しています。

本アプリケーションノートでは、ブルカーのガス分析用 FT-IR MATRIX-MG シリーズと独自のガス分析ソフトウェア OPUS GA、ならびにスペクトルデータベースの組み合わせによるバッテリーガスの分析事例を紹介します。

バッテリーアウトガス分析に求められるハードウェアとソフトウェアの性能

バッテリーのアウトガスには数多くの赤外活性化合物が共存するため、一般にその赤外スペクトルの分析も複雑になります。これらの化合物の中には、 H_2O 、 CO_2 、 CO のように、非常に高い濃度で存在するものも多く、各成分の赤外吸収ピークが幅広い波数域において重なりあうこともあります。さらに、電池製造に使用されるさまざまな新材料成分の赤外吸収も考慮しなければなりません。

したがって、このような複雑な混合ガスの FT-IR 分析においては、以下の要件が求められます：

- a. 高い分解能と波数確度を持つ FT-IR 分光計
- b. 分光干渉を効率的に補正する、基礎物理理論に基づく高度な定量化アルゴリズム
- c. 新規化合物のリファレンスペクトルを速やかに追加できる機能

測定の方法と結果

1. 柔軟な分析とスペクトルデータベースの拡張

OPUS GA では、スペクトルデータベースに収録される装置関数に依存しないリファレンススペクトルを使用することにより、一般に必要とされる検量線を使うことなくガス分析が可能です。定量結果は、干渉成分を考慮した非線形フィッティングから計算されます。柔軟性の高いガス分析ソフトウェア OPUS GA では、新規成分についてもソフトウェア上の設定を変更（例：該当するリファレンス成分の標準スペクトルの選択と波数域の選択）するだけで定量が可能です。

例えば、バッテリーアウトガスの分析において、五フッ化リン (PF_5) やフッ化ホスホリル (POF_3) などについては、標準データベースに定量用リファレンススペクトルが収録されていなかったため、新たに追加する必要がありました。このケースでは、 PF_5 と POF_3 のリファレンススペクトルを作成するために両成分を二段階の化学反応において発生させました（要件 **c**）。

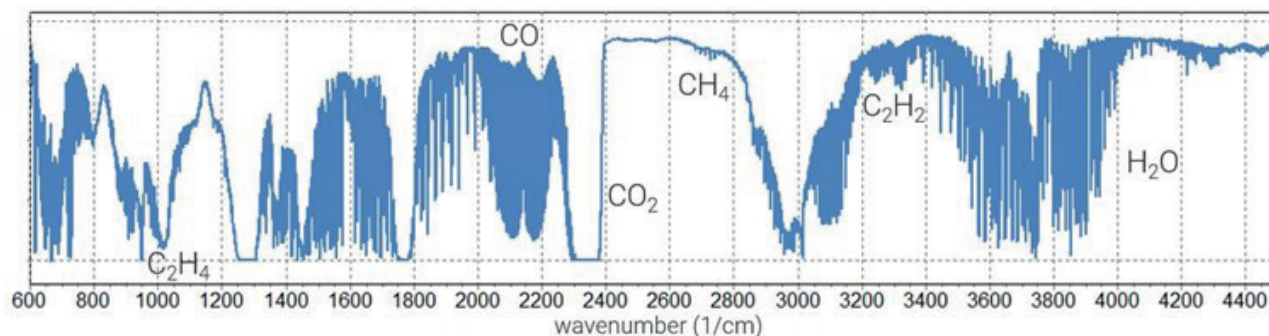
第一の反応では、六フッ化リン酸リチウムを $100 \sim 200^\circ\text{C}$ で熱分解し、 PF_5 を生成させました ($\text{LiPF}_6 \rightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5$)。続いて、 PF_5 の部分加水分解 ($\text{PF}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POF}_3 + 2\text{HF}$) により、 POF_3 の定量用赤外スペクトルを得ました。 PF_5 と POF_3 の定量用リファレンススペクトルを取得すると同時に、 H_2O 、 HF 、 SiF_4 等の副生成物の赤外吸収についても考慮する必要があります。

2. バッテリーアウトガスの分析

0.5cm^{-1} の最高波数分解能と 0.05cm^{-1} の波数確度を持つ MATRIX-MG（要件 **a**）を用いて、バッテリーアウトガスを分析する実験を行いました。検量線を必要としないガス分析専用ソフトウェア OPUS GA を使用して、分光計の制御ならびに電池から放出されるガス成分の定量を行いました（要件 **b**）。図 1 は、電池から放出されたガスの相対透過スペクトルです。

C_2H_4 ($\approx 950\text{cm}^{-1}$)、 CO ($\approx 2100\text{cm}^{-1}$)、 CO_2 ($\approx 2300\text{cm}^{-1}$)、 CH_4 ($\approx 2800\text{cm}^{-1}$)、 C_2H_2 ($\approx 3300\text{cm}^{-1}$)、 H_2O ($\approx 3600 \sim 3900\text{cm}^{-1}$) の、それぞれ独立した支配的な吸収ピークを用いて関連する成分の直接的な定性と定量を行いました。混合ガス内には他の多くの化合物も存在していますが、吸収帯どうしの干渉が激しいため、それらの赤外吸収ピークを目視で区別することはほぼ不可能です。

図 1
バッテリーガスの透過赤外スペクトルと選択された化合物の吸収波数域



しかし、 0.5cm^{-1} という高いスペクトル分解能と、分光干渉を効率的に補正した結果、メタノール (CH_4O)、炭酸エチルメチル ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$)、五フッ化リン (PF_5) を $980 \sim 1100\text{cm}^{-1}$ の狭いスペクトル領域においてそれぞれ検出し、定量することができました（図 2）。スペクトル上で干渉する化合物の寄与を差し引いた赤外スペクトル（黒）とシミュレーションで得た合成赤外スペクトル（赤）は完全に一致し、これにより明確な同定が可能であることが理解できます（要件 **a**、**b**、**c**）。これらのガスのうち、アセトアルデヒド ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)、プロピレン (C_3H_6)、エチレンカーボネート ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$) を定性・定量できました。

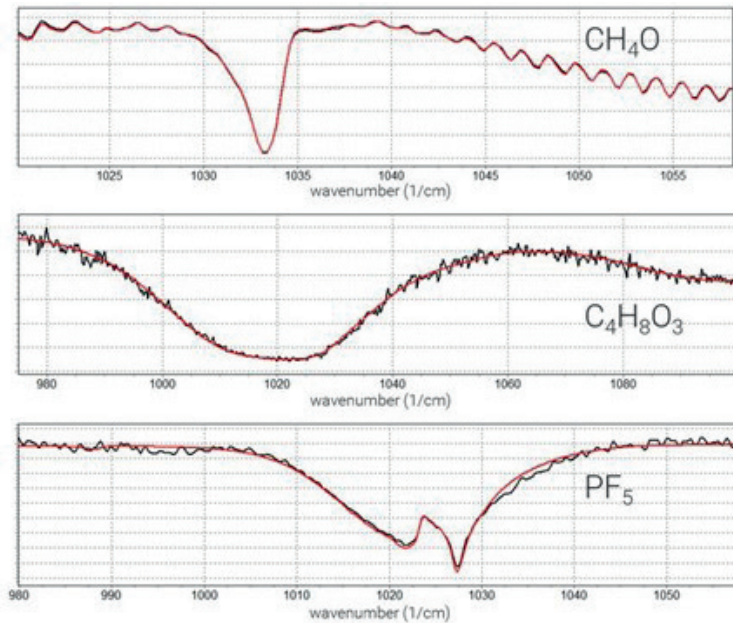
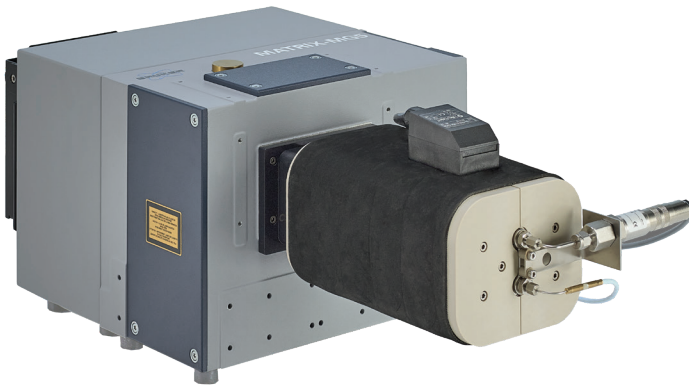


図2
 980～1100cm⁻¹の狭いスペクトル領域におけるCH₄O、C₄H₈O₃、PF₅の明確な定性および定量。黒：選択したスペクトル範囲における干渉成分の寄与を補正した赤外スペクトル。赤：選択した波数範囲における各分析物の純粋なリファレンスペクトル。

まとめ

ブルカーのガス分析用FT-IR MATRIX-MGとソフトウェアOPUS GAの組み合わせにより、バッテリーのアウトガスをリアルタイムで定量することができます。定量において従来の検量線を必要としないことから、新しい応用分野にも容易に適応させることができます。分光干渉が激しい場合でも、光学性能と洗練された定量アルゴリズムにより、対象化合物の正確な定性・定量が可能です。



ガス分析用FT-IR MATRIX-MG5

ブルカージャパン株式会社 オプティクス事業部
 marketing.bopt.jp@bruker.com

www.bruker.com/optics

